

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

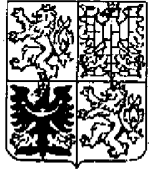
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

## 698-97

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **06. 03. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **07.03.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/19608814**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13. 05. 98**  
(Věstník č. 5/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**C 07 C 13/465**

(71) Přihlášovatel:

**HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**  
Frankfurt am Main, DE;

(72) Původce:

Weiguny Jens Dr., Weiterstadt, DE;  
Borchert Holger Dr., Frankfurt, DE;  
Dingerdissen Uwe Dr., Seeheim Jugendheim,  
DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,  
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby indenů**

(57) Anotace:

Řešení se týká způsobu výroby indenů, jehož podstata spočívá v tom, že se indanon nechá reagovat s vodíkem za přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího jeden nebo několik oxidů, obzvláště oxidů kovů. Výhodné jsou oxidy prvků skupin Ia, IIa, IIIa, IVa, Va, VIa, Ib, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, a VIII periodického systému prvků, nebo oxidy prvků ze skupiny lanthanidů.

CZ 698-97 A3

## Způsob výroby indenů

### Oblast techniky

Vynález se týká technicky jednoduchého způsobu výroby indenů za přítomnosti oxidových katalysátorů, obzvláště katalysátorů na basi oxidů kovů.

### Dosavadní stav techniky

Indeny jsou důležité meziprodukty pro výrobu metalocenových komplexů, přičemž indeny se používají jako systém ligandů pro stavbu metalocenových komplexů (EP-A 336 128). Obzvláště přemostěné, chirální bis-indenyl-zirkonoceny mají jako vysoce aktivní katalysátory velký význam při polymeraci olefinů (viz EP-A 129 368 ; EP-A 321 852). Variací systému ligandů, například substitucí, je možno cíleně ovlivnit vlastnosti katalysátoru. Tím je možno měnit v požadované míře výtěžky polymerace, molekulovou hmotnost, takticitu nebo teplotu tání polymerů (New J. Chem. 1990, 14, 499; Organomet. 1990, 9, 3098; Angew. Chem. 1990, 102, 339; EP-A 316 155; EP-A 351 329).

V literatuře jsou popsány způsoby výroby substituovaných indenů z odpovídajících indanonů. Při jednom z těchto způsobů se nejprve redukuje indanon redukčním činidlem, jako je  $\text{NaBH}_4$  (J. Med. Chem. 1990, 33, 758) ,  $\text{LiAlH}_4$  (Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 11, 3092) nebo  $\text{KBH}_4$  (J. Med. Chem. 1991, 34, 919) na odpovídající alkohol. Tato redukce se

také podaří, když se provádí podle Meerweina, Pondorfa a Verleye pomocí  $\text{Al}(\text{i-Pr})_3$  (Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 1351). V mnoha případech se podaří také hydrogenace vodíkem na Raney-nikl-katalysátoru. nedá se ovšem vůbec zreagovat například <sup>2</sup>/~~z~~-methylinden (Houben-Weyl 4/1c, str. 205). Alkohol se potom ve druhém kroku převede eliminací vodou<sup>\*</sup> na inden. K tomu jsou potřebné kyselé katalysátory, jako je kyselina octová (J. Org. Chem. 1992, 57, 2), kyselina p-toluensulfonová (Organomet. 1990, 9, 3098), kyselina chlorovodíková (Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 1351), kyselina sírovám (Synlett 1991, 9, 642) nebo hydrogensíran draselný (Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 11, 3092). Alternativně ke kyselým katalysátorům je možno také použít vodu odebírající činidla, jako je například oxid fosforečný (J. Med. Chem. 1991, 34, 919).

Podle jiného způsobu se nechá reagovat indanon ve Wolff-Kiznerově redukci s hydrazinem za přítomnosti alkoholátu sodného na odpovídající inden. Tento se potom ve druhém kroku dehydrogenuje pomocí 2,3-dichlor-5,6-dikyano-p-benzochinonu (DDQ) na inden (J. Org. Chem. 1990, 55, 756).

Způsoby podle stavu techniky mají nevýhodu v tom, že jsou dvoustupňové a tedy velmi nákladné. Kromě toho se v prvně jmenovaném postupu používají v přebytku drahé chemikálie, jako natriumborhydrid nebo lithiualuminiumhydrid, což opět vede ke značnému výskytu odpadů. Následující dehydratace má problém v tom, že při zvýšené teplotě a za přítomnosti katalysátoru může docházet k polymeraci, nebo se musí používat vodu odtahující prostředek. Ve druhém uváděném postupu se používá pro redukci jedovatý hydrazin a pro dehydrataci ekvimolární množství jedovatého a drahého

DDQ.

Úkolem předloženého vynálezu tedy je vypracování způsobu výroby indenů, který by odstranil nevýhody, známé ze stavu techniky.

#### Podstata vynálezu

Nyní bylo překvapivě zjištěno, že indanony se mohou s vodíkem na oxidovém katalysátoru převést v jednom reakčním kroku na indeny.

Předmětem předloženého vynálezu tedy je způsob výroby indenu, jehož podstata spočívá v tom, že se indanon nechá reagovat s vodíkem za přítomnosti katalysátoru, obsahujícího jeden nebo několik oxidů, obzvláště oxidů kovů.

Výhodné jsou oxidy prvků skupin Ia, IIa, IIIa, IVa, Va, VIa, Ib, IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb a VIII periodického systému prvků, nebo oxidy prvků ze skupiny lanthanidů.

Výhodné katalysátory jsou oxidy, obzvláště oxidy kovů obecného vzorce I



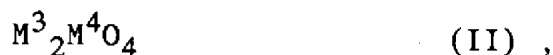
ve kterém

$\text{M}^1$  značí alespoň jeden prvek ze skupiny sestávající ze hliníku, zirkonu, titanu a křemíku,

- $M^2$  značí alespoň jeden prvek ze skupiny sestávající z kadmia, mědi, stříbra, niklu, kobaltu, železa, manganu, chromu, molybdenu, tantalu, scandia, wolframu, vanadu, niobu, hafnia, yttria, boru, india, cínu, olova, vismutu, selenu, galia, germania, antimonu, arsenu, teluru nebo prvek lanthanidů,
- a značí číslo 1 ,
- b značí číslo 0 až 20 , výhodně 0,01 až 20 , obzvláště výhodně 0,1 až 10 ,
- c značí číslo 0 až 3 , výhodně 0,01 až 2 a
- x má hodnotu, odpovídající stechiometrii a oxidačním stavům kovů Zn,  $M^1$  a  $M^2$  .

Písmena a, b, c a x udávají atomový poměr odpovídajících prvků, přičemž mohou být stejné nebo různé. Jako příklady oxidů obecného vzorce I je možno uvést  $ZnO$  ,  $Zn_aAl_bO_x$  ,  $Zn_aAl_bCo_cO_x$  ,  $Zn_aAl_bNi_cO_x$  ,  $Zn_aAl_bCe_cO_x$  ,  $Zn_a(AlSi)_bO_x$  ,  $Zn_a(AlTi)_bO_x$  a  $Zn_a(AlZr)_bO_x$  , přičemž výhodně  $a = 1$  ,  $1 \leq b \leq 3$  ,  $0,01 \leq c \leq 0,1$  a x odpovídá stechiometrii a oxidačním stavům kovů.

Při další variantě provedení podle předloženého vynálezu je možno použít namísto oxidů obecného vzorce I oxidy obecného vzorce II



u kterých se jedná o dvojité oxidy ze třídy spinellů (Chemie der Elemente, N. N. Greenwood, A. Earnshaw, VHC-Ver-

lagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990 ; Lehrbuch der Anorganischen Chemie, A. F. Holleman, N. Wiberg, de Gruyter, Berlin, 1985). Ve vzorci II mohou  $M^3$  a  $M^4$  představovat libovolný prvek periodického systému prvků, přičemž  $M^3$  je prvek oxidačního stupně I, II nebo III a  $M^4$  je prvek oxidačního stupně II, III nebo IV. Je výhodné, že když  $M^3$  značí prvek oxidačního stupně I,  $M^4$  má oxidační stupeň VI, když  $M^3$  značí prvek oxidačního stupně II,  $M^4$  má oxidační stupeň IV a když  $M^3$  značí prvek s oxidačním stupněm III,  $M^4$  má oxidační stupeň II. Je také možné, že se u  $M^3$  a  $M^4$  jedná o stejný prvek, pokud se tento může vyskytovat v odpovídajících různých oxidačních stupních.

Jako příklady oxidů obecného vzorce II je možno uvést  $Al_2ZnO_4$ ,  $Al_2CoO_4$ ,  $Al_2MnO_4$ ,  $Al_2FeO_4$ ,  $Al_2NiO_4$  a  $Cr_2FeO_4$ .

Katalysátor používaný podle předloženého vynálezu se může vyrobit impregnací na nosič nebo tvarová tělíska nebo kosrážením a následujícím sušením a kalcinováním. Další možnost je v přímé kalcinaci vhodných kovových sloučenin, například dusičnanů, octanů, uhličitanů nebo jiných solí a komplexů prvků  $M^1$  až  $M^4$ .

Pro impregnaci na nosič je možno nanést roztok sloučenin prvků  $M^1$  až  $M^4$  na nosič, který je výhodně anorganický a může sestávat například z oxidu křemičitého, karbidu křemíku, oxidu hlinitého, hydroxidu hlinitého, oxidu zirkoničitého, alumosilikátů, nitridu křemíku nebo oxidu titaničitého. Pro impregnaci vhodné sloučeniny prvků  $M^1$  až  $M^4$  jsou například jejich halogenidy, dusičnany, sírany, štavelany, uhličitanu a alkoxidy. impregnované nosiče se potom suší při teplotě v rozmezí 100 °C až 150 °C, výhodně 130 °C a kalcinují při teplotě v rozmezí 400 °C až 1000 °C,

výhodně 500 °C až 800 °C . Takto vyrobené katalysátory se mohou pomocí obvyklých postupů dále zpracovávat před nebo po kalcinaci na pelety, tablety nebo extrudáty.

Pro kosrážení je možno vhodné sloučeniny prvků  $M^1$  až  $M^4$  srážet při vhodných hodnotách pH . Po srážení se vzniklé hydroxidy odfiltrují a promyjí se vhodným rozpouštědlem. Sušení se provádí při teplotě v rozmezí 100 °C až 150 °C , výhodně při 130 °C , popřípadě za použití vakua, kalcinace se provádí při teplotě v rozmezí 400 °C až 1000 °C , výhodně 500 °C až 900 °C . Takto vyrobený katalysátor se vyskytuje jako granulát a může se po rozmělnění na požadovanou velikost částic přímo použít při reakci.

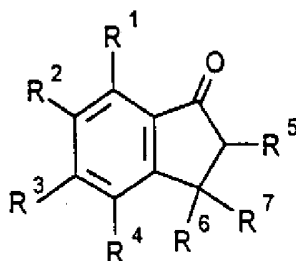
Před použitím při způsobu podle předloženého vynálezu se může katalysátor preformovat při teplotě v rozmezí 100 °C až 800 °C vhodným redukčním činidlem.

Způsob podle předloženého vynálezu se může provádět kontinuálně nebo diskontinuálně ve vhodném reaktoru. Jako vhodné se ukázalo pracovat při teplotě v rozmezí 200 °C až 600 °C , obzvláště 250 °C až 400 °C a za tlaku v rozmezí 0,01 až 1,0 MPa , obzvláště za atmosférického tlaku.

Způsob podle předloženého vynálezu se může provádět s molekulárním vodíkem, který se může vyrobit také in situ. Je ale také možné ředit vodík inertním plynem, jako je dusík nebo argon. Podle předloženého vynálezu použitý indanon se může aplikovat jako pevná látka, jako tavenina, jako kapalina nebo jako roztok ve vhodném rozpouštědle, jako je například benzen, xylen, toluen nebo cyklohexan. Výhodně se indanon přivádí do odpařovače a potom se v plynné fázi uvádí do kontaktu s podle předloženého vynálezu použitým katalysátorem.

lysátorem. Molární poměr indanonu ku vodíku je výhodně 1 : 1 až 1 : 500 , obzvláště výhodně 1 : 2 až 1 : 50 . Rychlost přivádění pro indanon je výhodně v rozmezí 0,01 až 20 g/ml katalysátoru za hodinu (LHSV : liquid hourly space velocity) , obzvláště výhodně 0,2 až 5 g/ml katalysátoru za hodinu. Rychlost přivádění vodíku je výhodně v rozmezí 50 až 50000 h<sup>-1</sup> (GHSV : gasous hourly space velocity) , obzvláště výhodně 100 až 10000 h<sup>-1</sup> .

Při způsobu podle předloženého vynálezu se výhodně používá indanon obecného vzorce III



(III)

ve kterém

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> a R<sup>7</sup> jsou stejné nebo různé a značí vodíkový atom, atom halogenu, uhlík obsahující zbytek s 1 až 30 uhlíkovými atomy, jako je alkylová skupina s 1 až 20 uhlíkovými atomy, arylová skupina se 6 až 14 uhlíkovými atomy, alkoxy skupina s 1 až 10 uhlíkovými atomy, alkenylová skupina se 2 až 10 uhlíkovými atomy, arylalkylová skupina se 7 až 20 uhlíkovými atomy, alkylarylová skupina se 7 až 20 uhlíkovými atomy, aryloxyskupina se 6 až 10 uhlíkovými atomy, fluoralkylová skupina s 1 až 10 uhlíkovými atomy, halogenarylová skupina

se 6 až 10 uhlíkovými atomy nebo alkylová skupina se 2 až 10 uhlíkovými atomy, nebo skupinu  $-\text{SiR}^8$ , přičemž

$\text{R}^8$  značí alkylovou skupinu s 1 až 10 uhlíkovými atomy,

nebo dva nebo více zbytků  $\text{R}^1$  až  $\text{R}^7$  mohou s je spojujícími atomy tvořit jeden nebo více substituovaných nebo nesubstituovaných kruhů.

Uhlík obsahující zbytek s 1 až 30 uhlíkovými atomy může být také heteroaromatický zbytek, výhodně pětičlenný nebo šestičlenný, který může obsahovat jeden nebo více heteroatomů, jako je dusík, fosfor nebo síra. Jako heteroaromatické zbytky je možno uvést thienylovou skupinu, furylovou skupinu nebo pyridylovou skupinu.

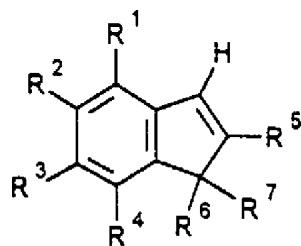
Alkylová skupina je přímá, cyklická nebo rozvětvená. Atom halogenu značí atom fluoru, chloru, bromu nebo jodu, obzvláště fluoru nebo chloru.

Kruhy, vytvořené ze sousedních zbytků  $\text{R}^1$  až  $\text{R}^7$ , mohou být substituovány substituenty ve významech  $\text{R}^1$  až  $\text{R}^7$  za zahrnutí pro ně uváděných výhodných oblastí.

V obecném vzorci III platí výhodně, že  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  a  $\text{R}^4$  jsou stejné nebo různé a značí vodíkový atom, arylovou skupinu se 6 až 10 uhlíkovými atomy nebo alkylovou skupinu s 1 až 10 uhlíkovými atomy, nebo zbytky  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^2$  a  $\text{R}^3$  nebo  $\text{R}^3$  a  $\text{R}^4$  tvoří s je spojujícími atomy substituovaný nebo nesubstituovaný šestičlenný, nasycený nebo nenasycený karbocyklus,  $\text{R}^5$  značí methylovou skupinu a  $\text{R}^6$  a  $\text{R}^7$  značí vodíkový atom.

Ze sousedních substituentů  $R^1$  až  $R^4$  vytvořený nasycený nebo nenasycený pětičlenný nebo šestičlenný kruh (karbocyklus), může nést také substituenty, výhodně alkylové skupiny s 1 až 10 uhlíkovými atomy.

Výhodně se způsobem podle předloženého vynálezu vyrábí inden obecného vzorce IV nebo jeho isomery Va a Vb



(IV)

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  a  $R^7$  jsou stejné nebo různé a značí vodíkový atom, atom halogenu, uhlík obsahující zbytek s 1 až 30 uhlíkovými atomy, jako je alkylová skupina s 1 až 20 uhlíkovými atomy, arylová skupina se 6 až 14 uhlíkovými atomy, alkoxy skupina s 1 až 10 uhlíkovými atomy, alkenylová skupina se 2 až 10 uhlíkovými atomy, arylalkylová skupina se 7 až 20 uhlíkovými atomy, alkylarylová skupina se 7 až 20 uhlíkovými atomy, aryloxyskupina se 6 až 10 uhlíkovými atomy, fluoralkylová skupina s 1 až 10 uhlíkovými atomy, halogenarylová skupina se 6 až 10 uhlíkovými atomy nebo alkinylová skupina se 2 až 10 uhlíkovými atomy, nebo skupinu  $-SiR^8$ , přičemž  $R^8$  značí alkylovou skupinu s 1 až 10 uhlíkovými atomy,

nebo dva nebo více zbytků  $R^1$  až  $R^7$  mohou s je spojujícími atomy tvořit jeden nebo více substituovaných nebo nesubstituovaných kruhů.

Uhlík obsahující zbytek s 1 až 30 uhlíkovými atomy může být také heteroaromatický zbytek, výhodně pětičlenný nebo šestičlenný, který může obsahovat jeden nebo více heteroatomů, jako je dusík, fosfor nebo síra. Jako heteroaromatické zbytky je možno uvést thienylovou skupinu, furylovou skupinu nebo pyridylovou skupinu.

Alkylová skupina je přímá, cyklická nebo rozvětvená. Atom halogenu značí atom fluoru, chloru, bromu nebo jodu, obzvláště fluoru nebo chloru.

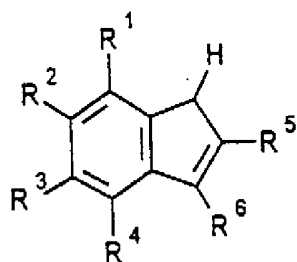
Kruhy, vytvořené ze sousedních zbytků  $R^1$  až  $R^7$ , mohou být substituovány substituenty ve významech  $R^1$  až  $R^7$  za zahrnutí pro ně uváděných výhodných oblastí.

V obecném vzorci IV platí výhodně, že  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  a  $R^4$  jsou stejné nebo různé a značí vodíkový atom, arylovou skupinu se 6 až 10 uhlíkovými atomy nebo alkylovou skupinu s 1 až 10 uhlíkovými atomy, nebo zbytky  $R^1$  a  $R^2$ ,  $R^2$  a  $R^3$  nebo  $R^3$  a  $R^4$  tvoří s je spojujícími atomy substituovaný nebo nesubstituovaný šestičlenný, nasycený nebo nenasycený karbocyklus,  $R^5$  značí methylovou skupinu a  $R^6$  a  $R^7$  značí vodíkový atom.

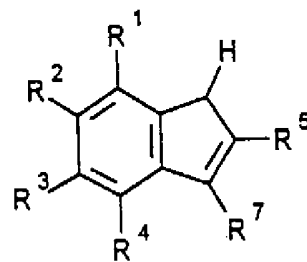
Ze sousedních substituentů  $R^1$  až  $R^4$  vytvořený nasycený nebo nenasycený pětičlenný nebo šestičlenný kruh (karbocyklus), může nést také substituenty, výhodně alkylové skupiny s 1 až 10 uhlíkovými atomy.

Jako příklady pro indeny obecného vzorce IV je možno uvést inden, 2-methylinden, 3-methylinden, 3-terc.-butylinden, 3-trimethylsilylinden, 2-methyl-4-fenylinden, 2-methyl-4-(2'-pyridyl)-inden, 2-ethyl-4-fenylinden, 2-methyl-naftylinden, 2-methyl-*o*-isopropylinden, 2-methyl-4,6-diisopropylinden, benzoinden, 2-methyl-4,5-benzoinden, 2-methyl-acenaftinden, 2-ethyl-naftylinden a 2-ethyl-4-isopropylinden.

K indenu obecného vzorce IV existuje isomer na dvojné vazbě, který sám má dva konstituční isomery vzorců Va a Vb .



(Va)



(Vb)

Indeny, vyrobené způsobem podle předloženého vynálezu, se mohou od vedlejších produktů čistit destilací, sloupcovou chromatografií nebo krystalisací. Získané isomery se mohou použít jako směs přímo pro syntesu odpovídajících metallocenových komplexů. Syntesa takovýchto metallocenů, při které se vychází z indenů, je popsána například v AU-A-31479/89 ; J. Organomet. Chem 1988, 342, 21 a v EP-A-284 707 .

Způsob podle předloženého vynálezu se vyznačuje tím, že se provádí technicky jednoduše a že poskytuje požadované

indeny s velmi dobrou selektivitou, výhodně se selektivitou 89 až 99,9 % , obzvláště výhodně se selektivitou 95 až 99 %.

#### Příklady provedení vynálezu

Následující příklady provedení slouží pro ilustraci předloženého vynálezu, nemají však v žádném případě limitující charakter.

#### P ř í k l a d A

Ve 3,8 l vody se rozpustí 139,0 g nonahydrátu dusičnanu hlinitého a 55,0 g hexahydrátu dusičnanu zinečnatého, ochladí se na teplotu 5 °C a hodnota pH se upraví pomocí 25% roztoku amoniaku na 9 . Vytvořená sraženina se odfiltruje a promyje se vodou. Sušení se provádí při teplotě 130 °C a kalcinace při teplotě 600 °C . Po rozmělnění na velikost částecek 10 až 20 mesh se katalysátor preformuje při teplotě 450 °C v proudu vodíku.

#### P ř í k l a d B

Ve 3,8 l vody se rozpustí 69,5 g nonahydrátu dusičnanu hlinitého a 110,0 g hexahydrátu dusičnanu zinečnatého, ochladí se na teplotu 5 °C a hodnota pH se upraví pomocí 25% roztoku amoniaku na 9 . Vytvořená sraženina se odfiltruje a promyje se vodou. Sušení se provádí při teplotě 130 °C a kalcinace při teplotě 600 °C . Po rozmělnění na velikost částecek 10 až 20 mesh se katalysátor preformuje při teplotě 450 °C v proudu vodíku.

### P ř í k l a d C

Ve 3,8 l vody se rozpustí 139,0 g nonahydrátu dusičnanu hlinitého, a 110,0 g hexahydrátu dusičnanu zinečnatého, ochladí se na teplotu 5 °C a hodnota pH se upraví pomocí 25% roztoku amoniaku na 9 . Vytvořená sraženina se odfiltruje a promyje se vodou. Sušení se provádí při teplotě 130 °C a kalcinace při teplotě 600 °C . Po rozmělnění na velikost částecek 10 až 20 mesh se katalysátor preformuje při teplotě 450 °C v proudu vodíku.

### P ř í k l a d D

Ve 3,8 l vody se rozpustí 139,0 g nonahydrátu dusičnanu hlinitého, 54,9 g hexahydrátu dusičnanu zinečnatého a 2,2 g nonahydrátu dusičnanu kobaltitého, ochladí se na teplotu 5 °C a hodnota pH se upraví pomocí 25% roztoku amoniaku na 9 . Vytvořená sraženina se odfiltruje a promyje se vodou. Sušení se provádí při teplotě 130 °C a kalcinace při teplotě 600 °C . Po rozmělnění na velikost částecek 10 až 20 mesh se katalysátor preformuje při teplotě 450 °C v proudu vodíku.

### P ř í k l a d E

Ve 3,8 l vody se rozpustí 139,0 g nonahydrátu dusičnanu hlinitého, 54,9 g hexahydrátu dusičnanu zinečnatého a 1,35 g trihydrátu dusičnanu měďnatého, ochladí se na teplotu 5 °C a hodnota pH se upraví pomocí 25% roztoku amoniaku na 9 . Vytvořená sraženina se odfiltruje a promyje se vodou. Sušení se provádí při teplotě 130 °C a kalcinace při teplotě 600 °C . Po rozmělnění na velikost částecek 10 až 20 mesh se katalysátor preformuje při

teplotě 450 °C v proudu vodíku.

#### P ř í k l a d F

Ve 3,8 l vody se rozpustí 139,0 g nonahydrátu dusičnanu hlinitého, 54,9 g hexahydrátu dusičnanu zinečnatého a 2,23 g nonahydrátu dusičnanu chromitého, ochladí se na teplotu 5 °C a hodnota pH se upraví pomocí 25% roztoku amoniaku na 9 . Vytvořená sraženina se odfiltruje a promyje se vodou. Sušení se provádí při teplotě 130 °C a kalcinace při teplotě 600 °C . Po rozmělnění na velikost částicek 10 až 20 mesh se katalysátor preformuje při teplotě 450 °C v proudu vodíku.

#### P ř í k l a d G

Ve 3,8 l vody se rozpustí 139,0 g nonahydrátu dusičnanu hlinitého, 54,9 g hexahydrátu dusičnanu zinečnatého a 1,62 g hexahydrátu dusičnanu nikelnatého, ochladí se na teplotu 5 °C a hodnota pH se upraví pomocí 25% roztoku amoniaku na 9 . Vytvořená sraženina se odfiltruje a promyje se vodou. Sušení se provádí při teplotě 130 °C a kalcinace při teplotě 600 °C . Po rozmělnění na velikost částicek 10 až 20 mesh se katalysátor preformuje při teplotě 450 °C v proudu vodíku.

#### P ř í k l a d H

Ve 3,8 l vody se rozpustí 139,0 g nonahydrátu dusičnanu hlinitého, 54,9 g hexahydrátu dusičnanu zinečnatého a 1,40 g tetrahydrátu dusičnanu manganatého, ochladí se na teplotu 5 °C a hodnota pH se upraví pomocí 25% roztoku amoniaku na 9 . Vytvořená sraženina se odfiltruje

a promyje se vodou. Sušení se provádí při teplotě 130 °C a kalcinace při teplotě 600 °C. Po rozmělnění na velikost částecek 10 až 20 mesh se katalysátor preformuje při teplotě 450 °C v proudu vodíku.

#### P ř í k l a d I

Ve 3,8 l vody se rozpustí 139,0 g nonahydrátu dusičnanu hlinitého, 54,9 g hexahydrátu dusičnanu zinečnatého a 2,03 g hexahydrátu dusičnanu ytterbitého, ochladí se na teplotu 5 °C a hodnota pH se upraví pomocí 25% roztoku amoniaku na 9. Vytvořená sraženina se odfiltruje a promyje se vodou. Sušení se provádí při teplotě 130 °C a kalcinace při teplotě 600 °C. Po rozmělnění na velikost částecek 10 až 20 mesh se katalysátor preformuje při teplotě 450 °C v proudu vodíku.

#### P ř í k l a d J

Ve 3,8 l vody se rozpustí 139,0 g nonahydrátu dusičnanu hlinitého, 54,9 g hexahydrátu dusičnanu zinečnatého a 2,25 g nonahydrátu dusičnanu železitého, ochladí se na teplotu 5 °C a hodnota pH se upraví pomocí 25% roztoku amoniaku na 9. Vytvořená sraženina se odfiltruje a promyje se vodou. Sušení se provádí při teplotě 130 °C a kalcinace při teplotě 600 °C. Po rozmělnění na velikost částecek 10 až 20 mesh se katalysátor preformuje při teplotě 450 °C v proudu vodíku.

#### P ř í k l a d K

Ve 3,8 l vody se rozpustí 139,0 g nonahydrátu dusičnanu hlinitého, 54,9 g hexahydrátu dusičnanu zineč-

natého a 2,42 g hexahydrátu dusičnanu ceritého, ochladí se na teplotu 5 °C a hodnota pH se upraví pomocí 25% roztoku amoniaku na 9 . Vytvořená sraženina se odfiltruje a promyje se vodou. Sušení se provádí při teplotě 130 °C a kalcinace při teplotě 600 °C . Po rozmělnění na velikost částecek 10 až 20 mesh se katalysátor preformuje při teplotě 450 °C v proudu vodíku.

#### P ř í k l a d L

Ve 3,8 l vody se rozpustí 139,0 g nonahydrátu dusičnanu hlinitého, 54,9 g hexahydrátu dusičnanu zinečnatého a 1,16 g tetraethoxysilanu, ochladí se na teplotu 5 °C a hodnota pH se upraví pomocí 25% roztoku amoniaku na 9 . Vytvořená sraženina se odfiltruje a promyje se vodou. Sušení se provádí při teplotě 130 °C a kalcinace při teplotě 600 °C . Po rozmělnění na velikost částecek 10 až 20 mesh se katalysátor preformuje při teplotě 450 °C v proudu vodíku.

#### P ř í k l a d 1 až 13

V trubkovém reraktoru se nechá reagovat 2-methylindanon s vodíkem za přítomnosti katalysátorů z příkladů A až L (příklady 1 až 12) a za přítomnosti katalysátoru na basi oxidu zinečnatého (příklad 13) na 2-methylinden. Objem po setřesení použitého katalysátoru činí 20 ml. Odpaření použitého 2-methylindanonu se provádí v předřazeném odpařovači. Hodnoty GHSV , LHSV a reakční teploty jsou uvedené v následující tabulce 1 . Reakční produkt se zkondensoval ve chladiči a analysoval se pomocí plynové chromatografie.

Tabulka 1

Př.	Katalysátor dle př.	GHSV [h <sup>-1</sup> ]	LHSV [g/ml <sub>Kat</sub> h]	Teplota	Konverze	Selektivita
1	A	1250,00	0,61	350°C	100%	98%
2	B	1250,00	0,20	350°C	100%	95%
3	C	1250,00	0,38	350°C	100%	95%
4	D	1250,00	0,38	310°C	100%	99%
5	E	1250,00	0,38	330°C	97%	92%
6	F	1250,00	0,38	330°C	98%	92%
7	G	1250,00	0,38	310°C	100%	99%
8	H	1250,00	0,38	350°C	100%	92%
9	I	1250,00	0,38	350°C	100%	89%
10	J	1250,00	0,38	310°C	97%	93%
11	K	1250,00	0,38	310°C	100%	99%
12	L	1250,00	0,38	310°C	99%	94%
13	ZnO- Katalysátor	1250,00	0,38	330°C	100%	99%

č.j.	0 1 7 7 9 1
DOŠLO	
06. III. 97	
URAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	
PŘÍL.	

## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1. Způsob výroby indenu,  
v y z n a č u j í c í   s e   t í m , že se indanon nechá  
reagovat s vodíkem za přítomnosti katalysátoru, obsahujícího  
jeden nebo několik oxidů, obzvláště oxidů kovů.
2. Způsob podle nároku 1 ,  
v y z n a č u j í c í   s e   t í m , že se jako oxidy  
použijí oxidy prvků skupin Ia, IIa, IIIa, IVa, Va, VIa, Ib,  
IIb, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb a VIII periodického systému  
prvků, nebo oxidy prvků ze skupiny lanthanidů.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2 ,  
v y z n a č u j í c í   s e   t í m , že se použije oxid  
obecného vzorce I



ve kterém

$\text{M}^1$  značí alespoň jeden prvek ze skupiny sestávající ze  
hliníku, zirkonu, titanu a křemíku,

$\text{M}^2$  značí alespoň jeden prvek ze skupiny sestávající z  
kadmia, mědi, stříbra, niklu, kobaltu, železa, manga-  
nu, chromu, molybdenu, tantalu, scandia, wolframu,  
vanadu, niobu, hafnia, yttria, boru, india, cínu,  
olova, vismutu, selenu, galia, germania, antimonu,  
arsenu, teluru nebo prvek lanthanidů,

- a značí číslo 1 ,
- b značí číslo 0,01 až 20 , obzvláště výhodně 0,1 až 10 ,
- c značí číslo 0 až 3 , výhodně 0,01 až 2 . a
- x má hodnotu, odpovídající stechiometrii a oxidačním stavům kovů Zn, M<sup>1</sup> a M<sup>2</sup> .

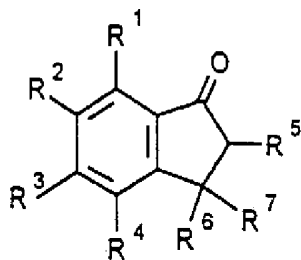
4. Způsob podle nároku 1 nebo 2 ,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použije oxid  
obecného vzorce II



ve kterém mohou M<sup>3</sup> a M<sup>4</sup> představovat libovolný prvek periodického systému prvků, přičemž M<sup>3</sup> je prvek oxidačního stupně I , II nebo III a M<sup>4</sup> je prvek oxidačního stupně II, III nebo IV .

5. Způsob podle nároku 4 ,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , že když ve vzorci II M<sup>3</sup> značí prvek oxidačního stupně I , M<sup>4</sup> má oxidační stupeň VI , když M<sup>3</sup> značí prvek oxidačního stupně II , M<sup>4</sup> má oxidační stupeň IV a když M<sup>3</sup> značí prvek s oxidačním stupněm III , M<sup>4</sup> má oxidační stupeň II .

6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5 ,  
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použije indanon  
obecného vzorce III



(III)

ve kterém

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> a R<sup>7</sup> jsou stejné nebo různé a značí vodíkový atom, atom halogenu, nebo uhlík obsahující zbytek s 1 až 30 uhlíkovými atomy, nebo dva nebo více zbytků R<sup>1</sup> až R<sup>7</sup> mohou s je spojujícími atomy tvořit jeden nebo více substituovaných nebo nesubstituovaných kruhů.

7. Použití katalysátoru, obsahujícího jeden nebo několik oxidů, výhodně oxidů kovů, pro výrobu indenu.